

【書類名】明細書

【発明の名称】有機EL素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子であって、

上記乾燥手段として吸湿性成形体が上記気密性容器内の少なくとも一部に固定されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 吸湿性成形体が、吸湿剤及び樹脂成分を含有する請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 吸湿性成形体が、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して得られたものである請求項1記載の有機EL素子。

【請求項4】 吸湿剤が、アルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも1種を含む請求項2又は3に記載の有機EL素子。

【請求項5】 樹脂成分が、気体透過性樹脂の少なくとも1種である請求項2又は3に記載の有機EL素子。

【請求項6】 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子の製造方法において、

乾燥手段としての吸湿性成形体を上記気密性容器の少なくとも一部に固定する工程を含むことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項7】 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子の製造方法において、

吸湿剤及び樹脂成分を含有する吸湿性成形体を製造する第一工程及び吸湿性成形体を乾燥手段として上記気密性容器の少なくとも一部に固定する第二工程を有

09854067.051001

することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項8】第一工程が、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して吸湿性成形体を製造する工程である請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な有機EL素子及びその製造方法に関する。

【従来技術】

有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子は、有機化合物を用いて作製された有機発光層を一对の電極で挟んだ構造体である。有機EL素子は、高輝度発光、高速応答、高エネルギー変換率、高発色性等の特性を有することから、フラットパネルディスプレイ等の用途に期待されている。

ところが、有機EL素子を一定期間駆動させた場合、発光輝度、発光の均一性等の発光特性が経時的に劣化することがある。この現象がいわゆる黒点（ダークスポット）による問題である。すなわち、有機EL素子の構成部品の表面に吸着している水分あるいは有機EL素子内に侵入した水分が一对の電極とこれらにより挟持された発光材料からなる積層体中に陰極表面の欠陥等を通じて侵入して発光材料と陰極との剥離を招き、その結果として通電が妨げられることにより発光不能部位、いわゆる黒点が発生する。

この黒点の問題を解消するために、有機EL素子の内部の湿度を下げる必要がある。湿度の低減を図るための方法の一つとして、例えば陽極、有機発光材料、陰極を積層してなる構造体の外側に、さらに乾燥剤を含有する保護層及び封止層を積層した構造（特開平7-169567号）が知られている。

しかしながら、上記技術では、保護層を形成することによって別の問題が発生する。すなわち、保護層の形成によりリーク電流やクロストークが発生しやすくなり、これらが発光特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

一方、対向する一对の電極間に有機発光材料層が挟持された積層体を気密ケース内に収納し、この積層体から隔離して気密ケース内に五酸化二リン（ $P_2O_5$ ）からなる乾燥手段を配設することにより気密ケース内に積層体と乾燥手段とを中空封止した有機EL素子（特開平3-261091号）が知られている。

しかしながら、この技術では、乾燥剤である $P_2O_5$ が大気中の水蒸気を吸収し、溶解することによってリン酸となり、このリン酸が積層体に悪影響を及ぼす。しかも、 $P_2O_5$ からなる乾燥手段を封入する方法が限られているため、工業的規模での生産に適していない。

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、有機EL素子において、より簡易かつ確実な乾燥手段を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、これら従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、吸湿性成形体を気密性容器内に固定することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記に示す有機EL素子及びその製造方法に係るものである。

1. 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、  
2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子であって、  
上記乾燥手段として吸湿性成形体が上記気密性容器内の少なくとも一部に固定されていることを特徴とする有機EL素子。

2. 吸湿性成形体が、吸湿剤及び樹脂成分を含有する前記項1記載の有機EL素子。

3. 吸湿性成形体が、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して得られたものである前記項1記載の有機EL素子。

4. 吸湿剤が、アルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも1種を含む前記項2又は3に記載の有機EL素子。

5. 樹脂成分が、気体透過性樹脂の少なくとも1種である前記項2又は3に記載の有機EL素子。

6. 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、  
2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子の製造方法

において、

乾燥手段としての吸湿性成形体を上記気密性容器の少なくとも一部に固定する工程を含むことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

7. 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子の製造方法において、

吸湿剤及び樹脂成分を含有する吸湿性成形体を製造する第一工程及び吸湿性成形体を乾燥手段として上記気密性容器の少なくとも一部に固定する第二工程を有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

8. 第一工程が、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して吸湿性成形体を製造する工程である前記項7記載の製造方法。

#### 【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子は、1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子であって、

上記乾燥手段として吸湿性成形体が上記気密性容器内の少なくとも一部に固定されていることを特徴とする。

すなわち、本発明の有機EL素子は、乾燥手段として吸湿性成形体を用いる場合は、公知の有機EL素子の構成要素（電極（陽極・陰極）、有機発光層、容器（気密性容器）、基板、キャリア等）を採用することができる。従って、例えば図1に示すような構成をもつ有機EL素子（1）を採用できる。この有機EL素子は、ガラス基板（2）上にITO電極（3）、有機発光層（4）及び陰極（5）からなる積層体（6）が形成され、この積層体に接しないように乾燥手段（8）が設けられ、これらがガラス封止缶（7）及び封止材（9）により密閉された構成を有する。

図1に示す有機EL素子では、積層体（6）がITO電極（3）、有機発光層（4）及び陰極（5）からなる3層構造となっているが、本発明ではこれらの層

のほかに必要に応じてキャリア輸送層として電子輸送層、正孔輸送層等の1又は2以上が積層された多層構造を採用しても良い。

ガラス基板(1)上には、ITO電極(3)、有機発光層(4)、陰極(5)が順に積層された積層体(6)が形成され、この積層体(6)から隔離して乾燥手段(8)が配置される。積層体(6)及び乾燥手段(8)は、ガラス基板(1)とガラス封止缶(7)とが封止材(9)により気密的に接着された気密性容器内に封止されている。なお、気密性容器内は、乾燥した不活性ガスが封入されているか、あるいは真空又はそれに近い状態が維持されている。

本発明では、上記乾燥手段として吸湿性成形体が上記気密性容器内の少なくとも一部に固定されている。

吸湿性成形体としては、気密性容器内の水分を低減ないしは除去できるものであれば特に制限されない。例えば、吸湿剤と樹脂成分を含有する成形体を好適に使用できる。吸湿性成形体の形状は限定的でなく、最終製品の用途、使用目的、使用部位等に応じて適宜設定すれば良く、例えばシート状、ペレット状、板状、フィルム状、粒状(造粒体)等を挙げることができる。これらのサイズ等は、容器の大きさ等に応じて適宜設定することができる。

吸湿剤としては、少なくとも水分を吸着できる機能を有するものであれば良いが、特に化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば金属酸化物、金属の無機酸塩・有機酸塩等が挙げられるが、本発明では特にアルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも1種を用いることが好ましい。

アルカリ土類金属酸化物としては、例えば酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、酸化バリウム( $\text{BaO}$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )等が挙げられる。

硫酸塩としては、例えば硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )、硫酸マグネシウム( $\text{MgSO}_4$ )、硫酸コバルト( $\text{CoSO}_4$ )、硫酸ガリウム( $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ )、硫酸チタン( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ )、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4$ )等が挙げられる。その他にも、本発明の吸湿剤として吸湿性を有する有機材料も使用できる。

一方、樹脂成分としては、吸湿剤の水分除去作用を妨げないものであれば特に

限定的でなく、好ましくは気体透過性の高い材料（すなわち、バリアー性の低い材料、特に気体透過性樹脂）を用いる。このような材料としては、例えばポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリカーボネート系等の高分子材料が挙げられる。この中でも、本発明ではポリオレフィン系のものが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のほか、これらの共重合体等が挙げられる。

本発明では、吸湿剤及び樹脂成分の含有量はこれらの種類等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は吸湿剤及び樹脂成分の合計量を100重量%として吸湿剤30～85重量%程度及び樹脂成分70～15重量%程度にすれば良い。好ましくは吸湿剤40～80重量%程度及び樹脂成分60～20重量%、最も好ましくは吸湿剤50～70重量%程度及び樹脂成分50～30重量%とすれば良い。

吸湿性成形体は、これらの各成分を均一に混合し、所望の形状に成形することによって得られる。この場合、吸湿剤、ガス吸着剤等は予め十分乾燥させてから配合することが好ましい。また、樹脂成分との混合に際しては、必要に応じて加熱して熔融状態としても良い。成形方法は、公知の成形又は造粒方法を採用すれば良く、例えばプレス成形（ホットプレス成形等を含む。）、押し出し成形等のほか、転動造粒機、2軸造粒機等による造粒を適用することができる。

本発明では、吸湿性成形体は、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して得られたものであることが望ましい。すなわち、溶剤等の第三成分を含まない材料を使用して吸湿性成形体を製造することにより、これら第三成分が成形体中に残存することによる弊害（例えば、残存した溶剤が吸湿剤に吸着されて吸着剤の性能を低下させたり、あるいは残存した溶剤が気密性容器中で経時的に揮発することによる弊害）を回避することができる。

また、吸湿性成形体がシート状である場合、このシート状物をさらに延伸加工したのも吸湿性シートとして好適に用いることができる。延伸加工は、公知の方法に従って実施すれば良く、一軸延伸、二軸延伸等のいずれであっても良い。さらに、樹脂成分としてフッ素系樹脂を用い、これと吸湿剤を含む混合物をシート状に成形・加工し、さらにフィブリル化したものも好適に使用できる。

吸湿性成形体をシート状とする場合のシート厚さは、最終製品の使用目的等に応じて適宜設定すれば良い。例えば、本発明有機EL素子を携帯電話のディスプレイ用等として用いる場合は、通常は $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $100 \sim 200 \mu\text{m}$ とすれば良い。

本発明の有機EL素子では、この吸湿性成形体が気密性容器内の少なくとも一部に固定されている。固定方法は、気密性容器に確実に固定できる方法であれば特に制限されない。例えば、吸湿性成形体と気密性容器とを公知の粘着剤、接着剤（好ましくは無溶剤型接着剤）等により貼着する方法、吸湿性成形体を気密性容器に熱融着させる方法、ビス等の固定部材により成形体を気密性容器に固定する方法等が挙げられる。

例えば、離型紙を有する粘着層を吸湿性シート上に形成し、気密性容器に固定する時に離型紙を剥がし、粘着層により固定することができる。また、エチレンビニルアルコールコポリマー（EVOH）等を用いた無溶剤型接着剤により気密性容器に固定することもできる。無溶剤型接着剤は、市販品を用いることもできる。

本発明では、吸湿性成形体を固定するに先立って、気密性容器を表面拡大化处理しても良い。気密性容器内面において吸湿性成形体が固定される部分を表面拡大化处理し、その内面の表面粗度を大きく（粗く）することにより、吸湿性成形体と気密性容器とをより強く固定することができる。表面拡大化处理は公知の方法に従えば良い。表面粗度（Ra）は、用いる吸湿性成形体又は気密性容器の材質等に応じて適宜決定することができるが、通常は $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度とすれば良い。

本発明の有機EL素子の製造方法は、1）対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2）上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3）上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子の製造方法において、

乾燥手段としての吸湿性成形体を上記気密性容器の少なくとも一部に固定する工程を含むことを特徴とする。

本発明の製造方法では、乾燥手段としての吸湿性成形体を上記気密性容器の少

なくとも一部に固定する工程を含む以外は、公知の有機EL素子の製法又は操作条件をそのまま採用することができる。

本発明の製造方法では、吸湿剤及び樹脂成分を含有する吸湿性成形体を製造する第一工程及び吸湿性成形体を乾燥手段として上記気密性容器の少なくとも一部に固定する第二工程を有することが好ましい。

この場合、第一工程では、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して吸湿性成形体を製造することが望ましい。すなわち、溶剤等の第三成分を含まない成形体を製造することにより、成形体中に残存した溶剤の経時的な揮発による問題を回避することができる。なお、吸湿剤及び樹脂成分の割合は、前記と同様にすれば良い。

吸湿性成形体の固定方法は、前記と同様の方法により実施することができる。固定箇所は、気密性容器内の水分を除去できるような位置であれば特に制限はない。例えば吸湿性成形体がシート状である場合、図1に示すように、積層体(6)から隔離してシート(8)を気密容器内の内壁面の一部(又は全体)に設置すれば良い。換言すれば、積層体(6)に直接に接触しないようにシートを固定すれば良い。かかる状態で固定することにより、水分を除去することができ、発光不能部位(いわゆる黒点)の発生が抑制ないし防止され、表示品位の高いディスプレイを提供できる。

#### 【発明の効果】

本発明では、特に乾燥手段として吸湿性成形体を採用しているので、有機EL素子に乾燥手段をより容易かつ確実に付与することができる。

これにより、乾燥手段の設置を機械化することができる。これに伴い、雰囲気内に水分が侵入する機会が減り、当初から高い乾燥状態をもつ雰囲気を作り出すことができる。すなわち、高い乾燥状態で有機EL素子を製造できるとともに製造後も確実に水分を除去できるので、より信頼性の高い有機EL素子を工業的規模で提供することが可能となる。

また、乾燥手段として従来の乾燥剤(粉末)をそのまま用いた場合と異なり、粉末が脱落して気密性容器に散乱するという問題も回避することができる。さらに、粉末を使用する場合はその収納部の確保が必要であったが、本発明ではその



ような必要は特になく、デバイスの小型化・軽量化にも貢献することができる。

乾燥手段として、吸湿剤及び樹脂成分からなる混合物を成形して得られた吸湿性成形体を用いる場合は、有機EL素子の性能の劣化をより確実に防止することができる。すなわち、吸湿性成形体中に溶剤等の第三成分残存することがないので、これら第三成分による弊害を回避することができる。

本発明の製造方法では、予め製造された吸湿性成形体を用い、これを気密性容器の少なくとも一部に固定することから、樹脂熔融物を使用する場合と異なり、50℃以下（好ましくは室温）で実施することができ、コスト的にも有利である。また、気密性容器の耐熱性等も考慮する必要がなく、様々な種類の材質からなる気密性容器を用いることができる。

このような特徴をもつ本発明有機EL素子は、携帯電話、オーディオ機器、計測機器等のフラットパネルディスプレイ用、その他にもコンピューターディスプレイ、テレビディスプレイ等の用途に有用である。

#### 【実施例】

以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。但し、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

##### 実施例 1

まずペレット状の吸湿性成形体を作製した。

吸湿剤であるCaOを900℃で1時間加熱して十分脱水させ、次いで180～200℃の限率乾燥雰囲気中で冷却し、最終的に室温まで冷却した。このCaO65重量%及び樹脂成分としてポリエチレン（分子量：約10万）35重量%を乾式混合した後、約230℃に加熱して熔融で混練し、この混練物をホットプレス成形によりペレット状の吸湿性成形体（φ1.5mm×厚さ300μm）を得た。

このペレットを有機EL素子のキャビティ内に設置した。図2には、吸湿性成形体が設置された有機EL素子の断面の概要図を示す。ガラス基盤（11）には有機ELディスプレイ（表示素子）（12）が装着されている。この表示素子は、金属製キャビティ（気密性容器）（13）に収納され、その底部に吸湿性成形体であるペレット（14）が熱融着されている。上記キャビティ（13）は、公知

のUVエポキシ封口用接着剤（１５）で封止されている。キャビティ内（１６）には、乾燥した不活性ガス（アルゴンガス等）が封入されている。

#### 試験例 1

実施例 1 で得られた有機 EL 素子について、吸湿促進試験を実施した。吸湿速促進試験では、温度 60℃、相対湿度 90% の雰囲気下に有機 EL 素子を 500 時間放置し、その試験前後の状態を対比観察した。試験前及び試験後の状態を図 3 及び図 4 にそれぞれ示す。

なお、吸湿性成形体を使用しない有機 EL 素子（比較例 1）について同様の試験を行った。試験前及び試験後の状態を図 5 及び図 6 にそれぞれ示す。

また、乾燥手段として従来法（実施例 1 で用いた CaO と同量の BaO 粉末）を用いた有機 EL 素子（比較例 2）について同様の試験を行った。試験前及び試験後の状態を図 7 及び図 8 にそれぞれ示す。

図 5 及び図 6 ならびに図 7 及び図 8 から明らかなように、比較例 1 では、試験後はほぼ全面が黒くなり、中央の薄いグレー部分のみしか発光部分が残っていなかった。また、比較例 2 では、比較例 1 ほどではないが、目立つ黒点が試験前後に認められた。

これに対し、図 3 及び図 4 に示すように、の本発明有機 EL 素子では、輝度劣化及びダークスポットの成長のいずれも認められず、当初の発光部分がそのまま維持されており、優れた吸湿性能を発揮していることがわかる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の有機 EL 素子の一例を示す概略図（断面図）である。

##### 【図 2】

実施例 1 で作製した有機 EL 素子の概略図（断面図）である。

##### 【図 3】

実施例 1 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験前における状態を観察した結果を示すイメージ図である。

##### 【図 4】

実施例 1 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験後における状態を観察した結

果を示すイメージ図である。

【図 5】

比較例 1 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験前における状態を観察した結果を示すイメージ図である。

【図 6】

比較例 1 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験後における状態を観察した結果を示すイメージ図である。

【図 7】

比較例 2 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験前における状態を観察した結果を示すイメージ図である。

【図 8】

比較例 2 の有機 EL 素子についての吸湿促進試験後における状態を観察した結果を示すイメージ図である。

09854067-051001

【書類名】 図面

【図 1】

【図 2】

【図 3】

【図 4】

【図 5】

【図 6】

【図 7】

【図 8】

09854067-051001

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機EL素子において、より簡易かつ確実な乾燥手段を提供する。

【解決手段】 1) 対向する一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持してなる積層体、2) 上記積層体を収納して外気を遮断する気密性容器及び3) 上記気密性容器内に上記積層体から隔離して配置された乾燥手段を有する有機EL素子であって、

上記乾燥手段として吸湿性成形体が上記気密性容器内の少なくとも一部に固定されていることを特徴とする有機EL素子、及びその製造方法。

【選択図】 なし

09854067-051001